

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-138655

(43)Date of publication of application : 20.05.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

G03F 7/028

H05K 3/28

(21)Application number : 04-291669

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 29.10.1992

(72)Inventor : OSHIMURA MASAHIKO

KOTOU HIROYASU

(54) PHOTSENSITIVE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive thermosetting resin compsn. for solder resist and a solder resist compsn. excellent in developing property, adhesion property, electric insulating property, heat resistance to soldering, and plating resistance.

CONSTITUTION: This compsn. is obt'd. by compounding the following compds. (A)-(D) as essential components. (A) Photosensitive prepolymer having at least two ethylene-type unsatd. bonds in one molecule, (B) photopolymn. initiator, (C) photopolymerizable vinyl monomers and/or org. solvent as a diluent, and (D) at least one of (1) phenoxy resin, (2) reaction product of phenoxy resin and polyvalent carboxylic acid and/or its anhydride, and (3) mixture of these. Further, if necessary, (E) thermosetting resin and/or crosslinking agent is incorporated into the photosensitive thermosetting resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-138655

(43) 公開日 平成6年 (1994) 5月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027			
	7/028			
H 0 5 K	3/28	D	7511-4E	

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-291669	(71) 出願人	000000066
(22) 出願日	平成4年 (1992) 10月29日		味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
		(72) 発明者	押村 雅彦
			神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	小藤 浩恭
			神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 感光性熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 現像性、密着性、電気絶縁性、ハンダ耐熱性、耐メッキ性等に優れたソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物およびソルダーレジスト組成物を提供する。

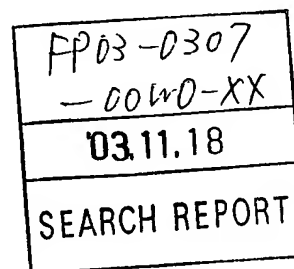
【構成】 下記 (A) ないし (B)、

(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマーおよび/または有機溶剤および

(D) ①フェノキシ樹脂、②フェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び/またはその無水物との反応物、③この両者①、②の混合物のうち、①、②、③のいずれか一つ、を必須成分として配合することを特徴とする感光性熱硬化性樹脂組成物および、該感光性熱硬化性樹脂組成物にさらに必要に応じて (5) 熱硬化性樹脂及び/または架橋剤を含有してなるソルダーレジスト組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記 (A) ないし (D)

(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマー及び／又は有機溶剤、及び

(D) ①フェノキシ樹脂、②フェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び／またはその無水物との反応物または③この両者の混合物のいずれか一つ、を必須成分として含有してなる感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 感光性プレポリマーと少なくとも①フェノキシ樹脂、②フェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び／またはその無水物との反応物または③この両者の混合物のいずれか一つとの配合比率が97:3~10:90

(重量基準の固形分比)である請求項1記載の感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 熱硬化性樹脂及び／または架橋剤を含有する請求項1乃至2記載の感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 下記 (A) ないし (D)

(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマー及び／又は有機溶剤、

(D) 少なくとも①フェノキシ樹脂、②フェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び／またはその無水物との反応物または③この両者の混合物のいずれか一つ、の必須成分を含有し、かつ (E) 熱硬化性樹脂及び／または架橋剤を含有するまたは含有しないソルダーレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板製造、金属精密加工、印刷版用材料などに使用され、特にプリント配線板用ソルダーレジストとして有用な新規な感光性熱硬化性樹脂組成物およびソルダーレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ソルダーレジストは、プリント配線板に部品をハンダ付けするときに必要以外の部分へのハンダ付着の防止及び回路の保護を目的とするものであり、密着性、電気絶縁性、ハンダ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性及び耐メッキ性等の諸特性が要求される。

【0003】ソルダーレジストとして初期のものは、エポキシメラミン系の熱硬化型のものが使用されていたが、ハンダ耐熱性、耐薬品性及び耐メッキ性などの問題があり、産業用のプリント配線板用として、例えば特公昭51-14044号公報にこれらを改良したエポキシ樹脂系の熱硬化型のものが開示されており、主流となっている。また、民生用のプリント配線板用としては、生

産性が重視されることから、例えば、特公昭61-48800号公報に開示されているような速硬化性の紫外線硬化型のものが主流となっている。しかし、紫外線硬化型は厚膜での内部硬化性に問題があり、また、ハンダ耐熱性も劣り、産業用のプリント配線板用としては使用できない。またこれらは、ソルダーレジストパターン形成方法としてスクリーン印刷法を利用しているが、最近のエレクトロニクス機器の軽薄短小に伴うプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応するソルダーレジストパターンの形成には、ニジミ及び回路間への埋め込み性に問題があり、ソルダーレジスト膜としての機能を果たし得なくなっている。

【0004】このため、ドライフィルム型フォトソルダーレジストや液状フォトソルダーレジストが開発されている。ドライフィルム型ソルダーレジストとしては、例えば、特開昭57-55914号公報に記載されたウレタンジ(メタ)アクリレートと特定のガラス転移温度を有する環状高分子化合物と増感剤とを含有してなるドライフィルム用の感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらのドライフィルム型フォトソルダーレジストを高密度プリント配線板に用いた場合、ハンダ耐熱性や密着性が十分でない。

【0005】一方、液状フォトソルダーレジストとしては、例えば、英国特許出願公開GB-2032939A号公報に記載されたポリエポキシドとエチレン性不飽和カルボン酸の固体もしくは半固体反応生成物と不活性無機充填剤と光重合開始剤と揮発性有機溶剤とを含有する光重合性塗料用組成物が開示されている。しかしながらこの場合は、紫外線硬化成分のみであり熱硬化を併用しないため、プリント配線板に対する密着性、ハンダ耐熱性及び電気絶縁性などの問題がある。

【0006】このような熱硬化性をも配慮したものとして、特開昭60-208377号公報には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和一塩基酸との反応物とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和一塩基酸との部分反応物と有機溶剤と光重合開始剤とアミン系硬化剤を含有するソルダーレジストインキ用樹脂組成物が開示されている。この場合は、分子中にエポキシ基を残存させることで熱硬化を併用している。しかしながら、エポキシ基を残存させる分、感光基が減少するため、紫外線による硬化性が低下し、エポキシ基を多く残存させることが難しく、ソルダーレジストとしての特性を満足することが出来ない。

【0007】また、エポキシ樹脂を併用する例として、特開昭49-107333号公報には末端エチレン基を2個有する不飽和化合物と重合開始剤と少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物とカルボキシル基を少なくとも2個含有する化合物からなる感光性樹脂組成物が開示されているが、(メタ)アクリル基含有アクリル系線状高分子を基本にしており、ハンダ耐熱性及び耐溶剤性が低

い。また、エポキシ樹脂の比率を高めると光硬化性が低下し、露光部分の現像液に対する耐性が低下し易くなり長時間現像が出来ず、未露光部分の現像残りが生じ易いなどの問題がある。また、近年広く用いられている水溶性のフラックスを用いてソルダーリングを行った場合にレジスト膜が白化するなどの外観上の問題がある。また、各種電解・無電解のメッキに対する耐性がない。

【0008】また特公平1-54390にアルカリ水溶液で現像可能なフォトソルダーレジストとして、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸と多塩基酸無水物の反応物、多官能のエポキシ樹脂、希釈剤、光重合開始剤からなる組成物が開示されている。しかしこの組成物においてもタック性、保存安定性、ハンダ耐熱性等の物性のバランスをとることが困難でありソルダーレジストとしての諸特性全てを満足するには至っていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、現像性及び感度共に優れ、各種フラックス存在下におけるソルダーリング等の高温で処理される工程後も優れた密着性と良好な外観を有し、且つ各種電解・無電解メッキに対する耐性を有する感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】さらに、上記のような優れた特性の他、ソルダーレジストに要求される電気絶縁性、耐湿性、ハンダ耐熱性等に優れた硬化塗膜が得られ、特にプリント配線板などの製造に適した感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジスト組成物を提供することにある。

【0011】

【問題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく研究し、感光性熱硬化性樹脂組成物を完成させた。すなわち本発明は下記(A)ないし(D)

(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマー及び/又は有機溶剤、

(D) 少なくとも①フェノキシ樹脂、②フェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び/またはその無水物との反応物または③この両者①、②の混合物、を必須成分として含有することを特徴とする感光性熱硬化性樹脂組成物であり、さらに該組成物に(E)熱硬化性樹脂及び/または架橋剤を含有しまたは含有しないソルダーレジスト組成物である。

【0012】本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物を例えば回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷、カーテンコーター、スピンコーターまたはスプレー等により全面に塗布するなどの方法で塗膜が形成できる。その後、レーザー光の直接照射あるいはパターンを形成したフォトマスクを通して選択的に高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の活性光線により露光し、未露光部分を現像

液で現像しパターンを形成することが出来る。

【0013】本発明に用いる1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマー

(A)としては、例えばクレゾールノボラックエポキシ樹脂など多官能エポキシ樹脂と、不飽和モノカルボン酸との全及び/または部分エステル化物と多塩基酸との反応物、カルボキシル基またはカルボン酸無水物基含有重合体と水酸基含有(メタ)アクリレートの反応物など、これまで広く知られている種々の化合物を用いることが出来る。

【0014】次に光重合開始剤(B)としては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類及びベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2、2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1、1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォノープロパン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2、4-ジメチルチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、

4、4'-ジクロロベンゾフェノン、4、4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等のベンゾフェノン類およびキサントン類等があり、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。さらに、係る光重合開始剤(B)はエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート等の安息香酸エステル類あるいはトリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような公知慣用の光増感剤を単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。

【0015】光重合開始剤(B)の使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー(A)100重量部に対して0.2~30重量部、好ましくは2~20重量部である。

【0016】本発明に用いられる希釈剤(C)としては、光重合性ビニル系モノマーおよび/または有機溶剤が使用できる。光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロ

ビレングリコールなどのグリコールのモノまたはジアクリレート類、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド類、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールまたは、これらのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキシドの付加物の多価アクリレート類、フェノキシアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等フェノール類、あるいはそのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテルのアクリレート類、メラミンアクリレート類、および／または上記アクリレートに対応するメタアクリレート類などがある。

【0017】有機溶剤としては、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、メチルカルピトール、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチルおよび上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、オクタンなどの脂肪族炭化水素、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などがある。

【0018】希釈剤（C）は、単独または2種以上の混合物として用いられ、使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー（A）100重量部に対して20～250重量部、好ましくは30～200重量部である。

【0019】希釈剤の使用目的は、光重合性ビニル系モノマーの場合は、感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布し易い状態にすると共に、光重合性を増強するものであり、有機溶剤の場合は、感光性プレポリマーを溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、ついで乾燥させることによって造膜せしめるためである。したがって、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0020】つぎに前記フェノキシ樹脂（D）としては、東都化成製フェノトートYP-40、YP-50、YP-60、ユニオンカーバイド製PKHC、PKHH、PKHJなど、公知慣用のフェノキシ樹脂を用いることが出来る。なお、フェノキシ樹脂は、固体状態のまま分散せしめて使用することも、前記希釈剤（C）に溶解させたのち使用することもできる。

【0021】一方、前記フェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び／またはその無水物の反応物としては、上記フェノキシ樹脂に多価カルボン酸あるいはその無水物を前記希釈剤（C）中で作用させることにより得ることが出来る。フェノキシ樹脂にカルボキシル基を導入することにより、アルカリ溶液で現像する場合の現像性が更に向上

する。また、ここで多価カルボン酸あるいはその無水物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレンド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸など、あるいはこれらそれぞれに対応する無水物を単独、あるいは2種以上混合して用いることが出来る。

【0022】前記感光性プレポリマーと上記（D）のフェノキシ樹脂、②フェノキシ樹脂と多価カルボン酸あるいはその無水物との反応物または③この両者の①、②の混合物の少なくとも一つとの混合比率は、97：3～10：90、好ましくは90：10～30：70である。感光性プレポリマー／（D）の比の値が19以下では密着性、ハンダ耐熱性、電気特性、耐ケツキ性が不十分であり、かつ水溶性フラックスを用いたソルダーリングの際に塗膜の白化等外観上の問題があり本発明の効果を十分に発現できない。一方該比の値が1／9以上では現像が困難となる。

【0023】また、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物には、密着性、硬度などの特性を上げる目的で必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が使用でき、その配合比率は感光性熱硬化性樹脂組成物の0～100重量％であり、好ましくは5～60重量％である。更に必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の公知慣用の熱重合禁止剤、アスベスト、オルベン、ベントン等の公知慣用の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および／またはレベリング剤、イミダノール系、チアノール系、トリアノール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることが出来る。

【0024】本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物には耐熱性、耐湿性、耐電蝕性等の特性を上げる目的で公知慣用の（E）熱硬化性樹脂、架橋剤を用いることが出来る。熱硬化性樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック型等公知慣用のエポキシ樹脂とアミン系、酸無水物系などの公知慣用のエポキシ硬化剤の組合せ、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂などのアミノ樹脂やその誘導体、フェノール樹脂などを用いることが出来る。また、前記架橋剤としては、アミン類、イソシアネート類、ブロックイソシアネート類、

オキサゾリン誘導体等を用いることが出来る。

【0025】また、アクリル酸エステル類等のエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類などの公知慣用のバインダー樹脂および、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物とグリシジル（メタ）アクリレートから合成されるポリエステル（メタ）アクリレート類や、多価アルコール類とジイソシアネート類と水酸基含有（メタ）アクリレート類から合成されるウレタン（メタ）アクリレート類などの公知慣用の感光性オリゴマーもソルダーマスクとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることが出来る。

【0026】係る感光性熱硬化性樹脂組成物をフォトマスクを通して露光した後のソルダーレジストパターンを形成するための現像液としては、感光性プレポリマー

(A) の選択により異なるが、有機溶剤としては、シクロヘキサノン、キシレン、テトラメチルベンゼン、プチルセロソルブ、プチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、セロソルブアセテート、プロパノール、プロピレングリコール、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、変性トリクロロエタン（旭化成工業製エターナIR、東亜合成化学工業製スリーワンEX-R、関東電化工業製カンデントリエタンSR-A、旭硝子製レジソルブV-5）などの有機溶剤および／または、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液などが

製造例1で得られた樹脂(a-1) (固形分66.7%)	50部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
Irgacure 907 (CIBA-GEIGY製光重合開始剤)	3部
エピコート157 (油化シェルエポキシ製エポキシ樹脂)	24部
ジシアンジアミド	1部
PKHH (ユニオンカーバイド製フェノキシ樹脂)	10部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	2部
フローレンAC-326F (共栄社油脂製消泡剤)	2部
カルビトールアセテート	3部
ソルベントナフサ	1部

上記配合成分を予備混練後、3本ロールミルで3回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。この感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷法により銅張積層板の全面に塗布し、熱風循環炉にいれ、80℃で20分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗膜を得た。次にパターンを形成したフォトマスクを塗膜面に接触させ、オーグ製作所製メタルハライドランプをもちいて露光した。次

製造例1で得られた樹脂(a-1)	50部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
Irgacure 907	3部
サイメル303 (三井サイアミド製メラミン樹脂)	10部

使用出来る。

【0027】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りのないかぎりすべて重量基準である。

【0028】

【製造例1】エポキシ当量が214のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ製エピクロンN-680）107部、カルビトールアセテート62部、ソルベントナフサ30部を攪拌機および冷却器の付いた3つ口フラスコにいれ、90℃で加熱溶解し、攪拌する。次にアクリル酸40部、ヒドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン0.68部を加え、110℃で24時間攪拌反応した。反応混合物を100℃まで冷却した後、無水テトラヒドロフタル酸37部を加え、4時間攪拌反応させ、酸価50mgKOH/gのワニスを得られた（樹脂a-1）。

【0029】

20 【製造例2】分子量約8000のフェノキシ樹脂（東都化成製YP-50）85部、カルビトールアセテート171部を攪拌機および冷却器の付いた3つ口フラスコにいれ、80℃で加熱溶解し、攪拌する。次に、無水トリメリット酸55部を加え、100℃で6時間攪拌反応させ、酸価103mgKOH/gのワニスを得られた（樹脂a-2）。

【0030】

【実施例1】

40 に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とし、1分間現像を行い、水洗乾燥した。次に180℃に昇温した熱風循環炉にいれ30分間ポストキュアを行い、ソルダーレジストパターンを形成した。なお本組成物の(A) : (D) は75 : 25であった。

【0031】

【実施例2】

9	10
PKHH	30部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	2部
フローレンAC-326F	2部
カルピトールアセテート	3部
ソルベントナフサ	1部

上記配合成分を実施例1と同様に混練、塗布、乾燥、現像およびポストキュアを行い、ソルダーレジストパターンを形成した。なお本組成物の(A):(D)は50:50であった。
【0032】
【実施例3】

製造例1で得られた樹脂(a-1)	50部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
Irgacure907	3部
コロネート2513 (日本ポリウレタン工業製ブロックイソシアネート)	20部
PKHH	50部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	2部
フローレンAC-326F	2部
カルピトールアセテート	3部
ソルベントナフサ	1部

上記配合成分を実施例1と同様に混練、塗布、乾燥、現像およびポストキュアを行い、ソルダーレジストパターンを形成した。なお本組成物の(A):(D)は38:62であった。
【0033】
【実施例4】

製造例1で得られた樹脂(a-1)	50部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
Irgacure907	3部
コロネート2513	20部
サイメル303	10部
PKHH	60部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	2部
フローレンAC-326F	2部
カルピトールアセテート	3部
ソルベントナフサ	1部

上記配合成分を実施例1と同様に混練、塗布、乾燥、現像およびポストキュアを行い、ソルダーレジストパターンを形成した。なお本組成物の(A):(D)は30:70であった。
【0034】
【実施例5】

製造例1で得られた樹脂(a-1)	50部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
Irgacure907	3部
エピコート157	24部
ジシアンジアミド	1部
製造例2で得られた樹脂(a-2)	40部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	2部
フローレンAC-326F	2部
カルピトールアセテート	3部
ソルベントナフサ	1部

上記配合成分を実施例1と同様に混練、塗布、乾燥、現像およびポストキュアを行い、ソルダーレジストパターンを形成した。なお本組成物の(A):(D)は50:50であった。

【0035】

【比較例】

製造例1で得られた樹脂(a-1)	50部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3部
Irgacure 907	3部
エピコート157	24部
ジシアンジアミド	1部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	2部
フローレンAC-326F	2部
カルピトールアセテート	3部
ソルベントナフサ	1部

上記配合成分を実施例1と同様に混練、塗布、乾燥、現像およびポストキュアを行い、ソルダーレジストパターンを形成した。

【0036】上記実施例1～5および比較例において得られたソルダーレジスト用樹脂組成物およびソルダーレ

ジストパターンの諸特性について試験した結果を第1表に示す。なお、下記第1表の各性能の試験方法および評価判定は下記の通りである。

【0037】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
現像性	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	5H	5H	4H	4H	4H	4H
耐ハンダ性試験	○	○	○	○	○	△
耐ソルダーレベラー性試験	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	白化
耐Niメッキ性	○	○	○	○	○	△
絶縁抵抗試験						
常温(Ω)	5×10^{14}	3×10^{14}	8×10^{14}	4×10^{14}	9×10^{13}	2×10^{13}
煮後(Ω)	3×10^{12}	4×10^{12}	1×10^{12}	7×10^{12}	4×10^{12}	1×10^{12}

【0038】1) 現像性試験

それぞれフォトマスクを通し、オーク製作所製の積算光量計を用い紫外線を500mJ/cm²照射したものをテストピースとし、現像液を攪拌しながらテストピースを1分間浸漬する。その後の未露光部の除去された状態を目視観察した。

◎; 完全に現像が出来たもの

○; 表面に薄く現像されない部分があるもの

△; 全体的に現像残りのあるもの

×; 殆ど現像されていないもの

【0039】2) 密着性試験

それぞれフォトマスクを通し、オーク製作所製の積算光量計を用い紫外線を500mJ/cm²照射し、現像液を攪拌しながら1分間浸漬し、現像を行った後、150℃、30分の条件でポストキュアし、テストピースとし、JIS D0202の試験方法にしたがって基盤目状にクロスカットをいれ、ついでセロハンテープによるピーリングテスト後の剥がれの状態を目視観察した。

◎; 100/100で全く剥がれないもの

○; 100/100でクロスカット部が少し剥がれたもの

△; 50/100～99/100

×; 0/100～49/100

【0040】3) 鉛筆硬度試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS K

5400の試験方法にしたがって硬度を測定した。

【0041】4) 耐ハンダ性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS C 6481の試験方法にしたがって、260℃のハンダ浴に15秒浸漬を1回行った後の塗膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。

◎; 全く変化が認められないもの

○; ほんの僅か変化しているもの

△; 顕著に変化しているもの

×; 塗膜に膨れあるいは膨潤脱落があるもの

【0042】5) 耐ソルダーレベラー性試験

フラックスとして水溶性フラックスを用い、ハンダ浴浸漬後に80℃の温水に10分間浸漬した以外は耐ハンダ性試験と同様の操作を行い、塗膜の状態を観察した。

【0043】6) 耐Niメッキ性

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、奥野製薬工業製の無電解ニッケルメッキ液ICPニコロンを用い、85℃の液温で30分間メッキを行った後の塗膜の状態を耐ハンダ試験と同様に評価した。

【0044】7) 絶縁抵抗試験

JIS Z 3197、2型のG-10型櫛型テストパターンを用い、それぞれ密着性試験と同様の条件でテストピースを作成し、常温および2時間煮沸後の100V、1分間印加後の絶縁抵抗を測定した。

【0045】上記表1に示す結果から明らかなように、

13

本発明の各実施例に於て得られた感光性熱硬化性樹脂組成物は現像性に優れ、また得られたソルダーレジストパターンは密着性、硬度、ハンダ耐熱性、耐メッキ性等の諸特性、特に水溶性フラックスに対する耐性に優れている。これに対して、比較例のようにフェノキシ樹脂あるいはフェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び／またはその無水物との反応物を配合しない場合にはハンダ耐熱性、耐メッキ性、耐湿性など、ソルダーレジストとして要求される諸特性が劣る。

【0046】

14

【発明の効果】フェノキシ樹脂、あるいはフェノキシ樹脂と多価カルボン酸及び／またはその無水物との反応物を用いた本発明に係る感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて、露光、現像し、その後ポストキュアを行うことにより、密着性、電気絶縁性、ハンダ耐熱性および耐メッキ性に優れたソルダーレジストパターンを形成することが出来る。また、水溶性フラックスを用いたソルダーリングを行っても白化することのない外観的にも優れた塗膜を提供することができる。

10